線形応答理論におけるエントロピー生成の問題(非平衡系の物理-非平衡ゆらぎと集団挙動-,研究会報告)

鈴木, 増雄

線形応答理論におけるエントロピー生成の問題

東理大　鈴木増雄

不可逆性すなわちエントロピー生成は電気伝導のような輸送現象[1-26]において典型的に現れる。線形応答のスキーム[4-10]では，電気伝導度σのような輸送係数の公式は与えられているが，エントロピー生成の問題は密度行列を用いて解決されているとは言えない。[24] ここでは，新しい論点を明確にするために，まず最初に，久保理論[4]と同じく，次のvon Neumann eq.

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [\mathcal{H}(t), \rho(t)] \ ; \ \mathcal{H}(t)=\mathcal{H}_0+\mathcal{H}_1(t) \quad (1)$$

から出発し，特に，静的電気伝導を取りあげ[9,10]，$\mathcal{H}_1(t) = -A\cdot E$，$A = e\sum_j x_j$ とする。この時，電流演算子 j は $j=\dot{A}=[A, \mathcal{H}_0]/i\hbar$ で与えられ，その期待値 $J=\langle j\rangle$ は，よく知られている通り，j のカノニカル相関関数で表される電気伝導σを用いて，$J=\sigma E$ と与えられる。[4,9] この系のエントロピー生成 $(dS/dt)_{irr}$ を(1)式から導出することが，この論文の主題である。von Neumann entropy $-k_B \mathrm{Tr}\,\rho(t)\log\rho(t)$ は時間に依存しないし，また，

$\rho(t)=\rho_0+\rho_1(t)$ と線形応答のスキームで計算しても正しい結果 $(dS/dt)_{irr}=\sigma E^2/T$ は得られない。[24]

途中の議論[24]を一切省略して結果を述べると、電子の散乱を与える $\mathcal{H}_0$ の $\rho(t)$ による期待値すなわち、内部エネルギー $U(t)=\mathrm{Tr}\,\mathcal{H}_0\,\rho(t)$ の時間変化 $U'(t)$ を用いて定義された[24]エントロピー生成 $(dS/dt)_{irr}=U'(t)/T$ は、"対称成分"に射影する演算子 P_{sym} を用いて

$$\left(\frac{dS}{dt}\right)_{irr}=\frac{1}{T}\frac{d}{dt}\mathrm{Tr}\,\mathcal{H}(t)P_{sym}\rho(t)=\frac{1}{T}\frac{d}{dt}\mathrm{Tr}\left(P_{sym}\mathcal{H}(t)\right)\rho(t)=\frac{1}{T}\mathrm{Tr}\,\mathcal{H}_0\,\rho'_{sym}(t) \quad (2)$$

と表される。[24] ただし、$\rho_{sym}(t)=\rho_0+\rho_2(t)+\cdots+\rho_{2n}(t)+\cdots$ と電界 E の偶数次の「対称密度行列」である。(1)を逐次形式的に解いて、$\rho_2(t)$ まで具体的に求め、(2)を計算すると、驚くべきことに、正しく、$\sigma E^2/T$ が得られる。無限次まで形式的に求めた電流 $J_E=\sigma_E E$ の表式を用いると(2)式は $\sigma_E E^2/T\ (=J_E\cdot E/T)$ となり、期待通りの結果が得られる[24](ジュール熱/T)。以上の取り扱いは、孤立系として扱っているので、ジュール熱発生のため、系の温度Tは時間と共に上昇する。いつも最初の温度Tのままに保つためには、発生した熱を瞬時に外に取り出さなければならない。現実には、熱を取り出すには、時間がかかり、初めの温度Tより高い"定常温度" T_{st} で定常状態[24]となるはずである。

この定常状態を取り扱うためには、(1)に熱を外に取り出す項(例えば、Lindblad 項[18])をつけ加えなければならない。それを形式的に $-\Gamma_\rho\,\rho(t)$

とする。事象の本質を明らかにするためには，Γとしては，演算子ではなく，緩和を表す c-数で充分である。しかし，一つの緩和時間で扱うと，線形応答の輸送係数まで変ることになり，物理的でなくなる。上に述べた孤立系でのエントロピー生成の議論の本質は，密度行列 $\rho(t)$ を対称成分 $\rho_s(t)$ と反対称成分 $\rho_a(t)$ に分けて，$\rho(t)=\rho_s(t)+\rho_a(t)$ とし，流れは，$J(t)=\mathrm{Tr}\, j\, \rho_a(t)$，内部エネルギーは，$U(t)=\mathrm{Tr}\,\mathcal{H}_0\,\rho_s(t)$ と表すことにあった。[24] そこで，Γとしては，$\Gamma\rho(t)=\Gamma\rho_s(t)+\Gamma\rho_a(t)$ に対して，$\Gamma\rho_s(t)=\varepsilon_r\rho_s(t)$ $(\varepsilon_r>0)$，$\Gamma\rho_a(t)=\varepsilon\rho_a(t)$ $(\varepsilon\to+0)$ というモデルを導入する。[24] すなわち，

$$
\left.
\begin{aligned}
\frac{\partial\rho_s(t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}_0,\rho_s(t)]+\frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}_1(t),\rho_a(t)]-\varepsilon_r\rho_s(t); \quad \varepsilon_r\equiv\frac{1}{\tau_r},\\
\frac{\partial\rho_a(t)}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}_0,\rho_a(t)]+\frac{1}{i\hbar}[\mathcal{H}_1,\rho_s(t)]-\varepsilon\rho(t)
\end{aligned}
\right\} \quad (3)
$$

これより，定常状態の密度行列 $\rho^{(st)}=\rho_s^{(st)}+\rho_a^{(st)}$ も顕わに（形式的に超演算子 $\delta_{\mathcal{H}_0}$，$\delta_{\mathcal{H}_1}$ を用いて）求められる。これらを用いると，定常状態のエントロピー生成も $(dS/dt)^{(st)}=J_E^{(st)}\cdot E/T_{st}$ と求まる。ここで導入された"有効"定常温度 T_{st} は $\langle\mathcal{H}_0\rangle_c(T_{st})=U^{(st)}=\mathrm{Tr}\,\mathcal{H}_0\,\rho_s^{(st)}$ で定義される。実際，途中の時間 t の関数としての"温度" $T(t)$ は，$\langle\mathcal{H}_0\rangle_c(T(t))=U(t)$ で与えられる。T_{st} は $\langle\mathcal{H}_0\rangle_0(T_{st})=\langle\mathcal{H}_0\rangle_0(T)+\tau_r(J_E\cdot E)$ より決まり，E^2 までの近似では，

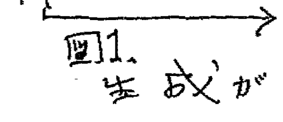

図1.

$$T_{st}=T+\frac{\tau_r\sigma E^2}{C(T)} \; ; \; C(T)\text{ は系の比熱，}$$

と与えられる。[24] $\tau_r=0$ なら，$T_{st}=T$。また $\tau_r\to\infty$ なら $T_{st}\to\infty$。こうして，定常状態を密度行列で表し，しかもエントロピー生成が正になる定式化の道が拓かれたことになる。[24]

References

1. L.van Hove, Physica **21**(1955)517; ibid **23**(1957)441.
2. R.Brout and I.Prigogine, Physica **22**(1956)621.
   I.Prigogine, From Being to Becoming (Freeman,1980), and references cited therein.
   G,Nicolis and I.Prigogine, Self Organization in Non-Equilibrium Systems. (Wiley Interscience, 1997).
   M.Suzuki, Adv.Chem.Phys.**46**(1981)195-278.
   L.E.Reichl, A Modern Course in Statistical Physics, (John Wiley and Sons,INC. New York, 1998).
3. M.S.Green, J.Chem.Phys. **20**(1952)1281, ibid **22**(1954)398.
   See also N.G.van Kampen, Stochastic Process in Physics and Chemistry (North-Holland,Amsterdam,1983),
   R.Kubo,K.Matsuo and K.Kitahara,J.Stat.Phys.**9**(1973)51,
   and M.Suzuki,Prog.Theor.Phys.Suppl.**69**(1980)160.
4. R.Kubo, J.Phys.Soc.Jpn. **12**(1957)570.
5. M.Suzuki and R.Kubo, J.Phys.Soc.Jpn. **24**(1968)51.
   See Appendix: Fluctuation-Dissipation Theorem.
   See also M.Suzuki, Prog.Theor.Phys. **55**(1976)383.
6. G.V.Chester, Rep.Prog.Phys. **26**(1963)411.
7. R.Kubo, M.Toda and N.Hashitsume, Statistical Physics II, Non-equilibrium statistical mechanics, Springer Series in Solid State Sciences (Springer,1991).
8. R.Kubo and K.Tomita, J.Phys.Soc.Jpn. **9**(1954)888.
9. H.Nakano, Prog.Theor.Phys. **15**(1955)77.
10. H.Nakano, Int.J.Mod.Phys.**B7**(1993)2397.
    See also M.Ichiyanagi, Prog.Theor.Phys. **76**(1986)37.
11. D.N.Zubarev, Nonequilibrium Statistical Mechanics (Nauka,1971).
12. A.L.Kuzemsky, Int.J.Mod.Phys.**B19**(2005)1029.
13. L.Onsager, Phys.Rev. **37**(1931)405; ibid **38**(1931)2265.
14. L.Onsager and Machlup, Phys.Rev. **91**(1953)1505.
15. M.Suzuki, Comm.Math.Phys. **183**(1997)339.
    M.Suzuki, Prog.Theor.Phys. **100**(1998)475.
    M.Suzuki, Rev.Math.Phys. **11**(1999)243.
16. J.Schwinger, J.Math.Phys. **2**(1961)407.
17. E.Abrahams(ed.), 50 Years of Anderson Localization (World Scientific, Singapore, 2010)
18. U.Weiss, Quantum Dissipative Systems (World Scientific,1993).
    G.Lindblad, Commun.Math.Phys.**40**(1975)147.
    V.Gorini, A.Kossakowski and E.C.G.Sudarshan,J.Math.Phys.**17**(1976)821.
    S.G.Shirmer and A.I.Solomon,Phys.Rev.**A70**(2004)022107
19. H.Mori, Phys.Rev.**112**(1958)1829.
20. K.Kawasaki and J.D.Gunton, Phys.Rev.**A8**(1973)2048
21. J.Kondo, Prog.Theor.Phys.**32**(1964)37.
22. M.Suzuki, Prog.Theor.Phys.**58**(1977)1151.
    Note also that there appears a universality class (of critical phenomena) different from that of ferromagnetic phase transitions. This "spin-glass universality class" was also found in metal-insulator transitions [N.March, M.Suzuki and M.Parrinello, Phys.Rev.**B19**(1979)2027].
    Y.Hashizume and M.Suzuki, Int.J.Mod.Phys.B (2011) in press.
23. M.Suzuki,Physica **51**(1971)277.
    See also P.Mazur,Physica**43**(1969)533.
24. The present theory was briefly reported in the symposiums on "Duality and Scales in Quantum Sciences" in Kyoto Univ. (Nov.4,2009 and Nov.5,2010). See also M.Suzuki, in PQ-QP(QBIC), edited by L.Accardi, W.Freudenberg and M.Ohya (World Scientific, Singapore, 2008). Physica A (2011)
25. S.J.Miyake and R.Kubo,Phys.Rev.Lett.**9**(1962)62.
    K.Tani, Prog.Theor.Phys.**32**(1964)167.
    M.Suzuki,Prog.Theor.Phys.**53**(1975)1657;ibid **100**(1998)475;J.Phys.Soc.Jpn.**69**(2000)Suppl.A.
    T.Fujii,J.Phys.Soc.Jpn**76**(2007)044709.
    T.S.Komatsu,N.Nakagawa,S-I.Sasa and H.Tasaki,J.Stat.Phys.**134**(2009)401, and references cited therein.
    S.Yuan,M.I.Katsnelson and H.De Raedt,J.Phys.Soc.Jpn.**78**(2009)094003.
    S-H.Chong, M.Otsuki and H.Hayakawa,Phys.Rev.**E81**(2010)041130
    S.Nakamura et al.,Phys.Rev.Lett.**104**(2010)080602,and references cited therein.
    K.Saito and Y.Utsumi, Phys.Rev.**B78**(2008)115429
26. A.Einstein, Ann.Physik**17**(1905)549;**19**(1906)371.